

MANUFACTURING METHOD OF POLYESTER RESIN COMPOSITION

Patent Number: JP2001323143
Publication date: 2001-11-20
Inventor(s): SUZUKI NORIYUKI; HARA KAZUHIRO
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD
Requested Patent: ☐ JP2001323143
Application Number: JP20000147809 20000519
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L67/02; C08J3/20; C08K3/34; C08K7/00; C08L71/02
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for manufacturing a polyester resin composition excellent in the balance of properties by improving heat stability in a molten state while maintaining low warpage and excellent mechanical characteristics.

SOLUTION: The method for manufacturing a polyester resin composition comprising a thermoplastic polyester resin and a layered compound comprises (A) a step of mixing the layered compound with a polyether compound, (B) a step, following the step (A), of melt kneading a mixture obtained in the step (A) with a thermoplastic polyester resin, and (C) a step of increasing the molecular weight of the polyester resin after melt kneading.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-323143
(P2001-323143A)

(43) 公開日 平成13年11月20日 (2001. 11. 20)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 8 L 67/02		C 0 8 L 67/02	4 F 0 7 0
C 0 8 J 3/20	CFD	C 0 8 J 3/20	CFDB 4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/34		C 0 8 K 3/34	
7/00		7/00	
C 0 8 L 71/02		C 0 8 L 71/02	
審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 12 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-147809 (P2000-147809)

(22) 出願日 平成12年5月19日 (2000. 5. 19)

(71) 出願人 000000941
鐘淵化学工業株式会社
大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
(72) 発明者 鈴木 紀之
大阪府摂津市鳥飼西5-5-32-504
(72) 発明者 原 和宏
大阪府摂津市鳥飼西5-2-23-A305
Fターム(参考) 4F070 AA47 AA52 AC22 AC27 AD01
AED1 FA03 FA15 FB07 FC05
4J002 CF041 CF051 CF061 CF071
CF081 CH022 DJ056 GG02
GN00 QQ01

(54) 【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物の製造方法

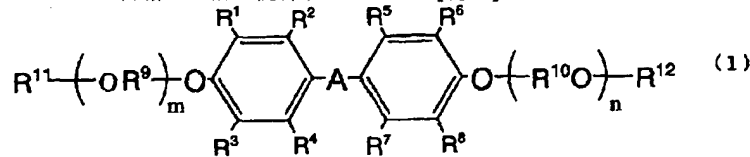
(57) 【要約】

【課題】 低反りでかつ機械的特性に優れ、熔融状態での熱安定性も向上させることにより物性のバランスに優れるポリエステル樹脂組成物を製造する方法を提供すること。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状化合物を含有するポリエステル樹脂組成物を製造する方法であって、(A) 層状化合物とポリエーテル化合物を混合する工程、(B) (A) 工程後に (A) 工程で得られた混合物と熱可塑性ポリエステル樹脂とを熔融混練する工程、(C) 熔融混練後にポリエステル樹脂を高分子量化する工程、を有するポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂および層状化合物を含有するポリエステル樹脂組成物を製造する方法であって、(A) 層状化合物とポリエーテル化合物を混合する工程、(B) (A) 工程後に (A) 工程で得られた混合物と熱可塑性ポリエステル樹脂とを熔融混練する



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数 1~20 のアルキレン基、または炭素数 6~20 のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、および R⁸ は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数 1~5 の 1 価の炭化水素基、R⁹、R¹⁰ は、いずれも炭素数 1~5 の 2 価の炭化水素基であり、R¹¹、R¹² はいずれも水素原子、炭素数 1~20 の 1 価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。m および n はオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、2 ≤ m + n ≤ 50 である。) で表されることを特徴する、請求項 1 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 3】 層状化合物が下記 (a) ~ (c) のうち少なくとも一の条件を満たすことを特徴とする、請求項 1 または 2 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

(a) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物のうち、等価面積円直径 [D] が 3000 Å 以下である層状化合物の比率が 20% 以上であること。

(b) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径 [D] の平均値が、5000 Å 以下であること。

(c) [N] 値が 30 以上であり、ここで [N] 値が、樹脂組成物の面積 100 μm² に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義されること。

【請求項 4】 層状化合物が下記 (d)、(e) のうち少なくとも一の条件を満たすことを特徴とする、請求項 3 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

(d) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均層厚が 500 Å 以下であること。

(e) ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の最大層厚が 2000 Å 以下であること。

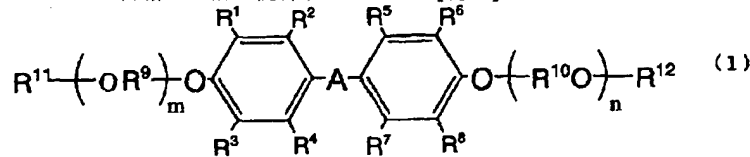
【請求項 5】 ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均アスペクト比 (層長さ/層厚の比) が 10~300 であることを特徴とする、請求項 3 または 4 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 6】 層状化合物が層状ケイ酸塩である、請求

工程、(C) 熔融混練後にポリエステル樹脂を高分子量化する工程、を有するポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 2】 ポリエーテル化合物が下記一般式 (1) :

【化 1】



項 1、2、3、4 または 5 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法。

【請求項 7】 請求項 1、2、3、4、5 または 6 に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法により得られるポリエステル樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状化合物を含有するポリエステル樹脂組成物の製造方法および該製造方法によって得られるポリエステル樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 ポリエチレンテレフタレート等の熱可塑性ポリエステル樹脂は耐熱性、耐薬品性、耐候性、機械的特性、電気的特性等に優れる為、射出成形材料、繊維、フィルムとして多くの工業的用途に使用されているが、更に高い機械的特性や耐熱性が求められている。そのような要求に対しては一般的に様々な無機粒子の配合による改良が試みられてきたが、それによって製品の表面外観が損なわれたり、射出成形時に繊維状無機物が配向することによって異方性が生じる問題があった。

【0003】 こうした無機粒子の欠点は、一般に無機粒子の分散不良や分散粒子サイズが大きすぎることに起因するものと考えられており、無機粒子を微分散化する技術が望まれていた。本発明者らは、熱可塑性ポリエステル樹脂中で層状ケイ酸塩の層を劈開して微分散化するためには、層状ケイ酸塩をポリエーテル化合物で処理して粘土層間化合物にする事が特に有効であることを見出し、熱可塑性ポリエステル樹脂と粘土層間化合物とを熔融混練する事によりポリエステル樹脂組成物を製造する技術を開示した (特開平 10-259016 号公報、特開平 10-310420 号公報)。該技術によって、表面外観の低下や反りを生じることなく弾性率や耐熱性を高めることができるが、溶融加工時の熱安定性は必ずしも充分であるとはいえず、機械的特性が低下する場合があった。

【0004】 また、本発明者らはジオール化合物 (特開平 10-306205 号公報) やビスヒドロキシアルキ

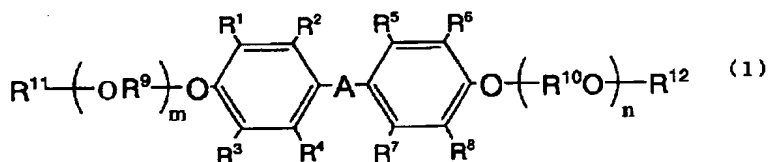
ルテフタレート（特開平11-140286号公報）を利用したポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する発明を開示したが製造時間が長くなる場合があった。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的はこの様な従来の問題を改善する事であり、熱安定性を損なうことなく、機械的特性、表面外観に優れ、反りが少ないポリエステル樹脂組成物を効率的に製造する方法を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、本発明を完成するに至った。



（式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1～20のアルキレン基、または炭素数6～20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、ハロゲン原子、または炭素数1～5の1価の炭化水素基、R⁹、R¹⁰は、いずれも炭素数1～5の2価の炭化水素基であり、R¹¹、R¹²はいずれも水素原子、炭素数1～20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、2≤m+n≤50である。）で表されることを特徴する、前記に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

【0010】更に好ましい実施態様としては、層状化合物が下記（a）～（c）のうち少なくとも一の条件を満たすことを特徴とする、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

（a）ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物のうち、等価面積円直径[D]が3000Å以下である層状化合物の比率が20%以上であること。

（b）ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径[D]の平均値が、5000Å以下であること。

（c）[N]値が30以上であり、ここで[N]値が、樹脂組成物の面積100μm²中に存在する、シラン粘土複合体の単位比率当たりの粒子数であると定義されること。

【0011】更に好ましい実施態様としては、層状化合物が下記（d）、（e）のうち少なくとも一の条件を満たすことを特徴とする、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

（d）ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均層

【0007】即ち、本発明の第1は、熱可塑性ポリエステル樹脂および層状化合物を含有するポリエステル樹脂組成物を製造する方法であって、（A）層状化合物とポリエーテル化合物を混合する工程、（B）（A）工程後に（A）工程で得られた混合物と熱可塑性ポリエステル樹脂とを熔融混練する工程、（C）熔融混練後にポリエステル樹脂を高分子量化する工程、を有するポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

【0008】好ましい実施態様としては、ポリエーテル化合物が下記一般式（1）：

【0009】

【化2】

厚が500Å以下であること。

（e）ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の最大層厚が2000Å以下であること。

【0012】更に好ましい実施態様としては、ポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が10～300であることを特徴とする、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

【0013】更に好ましい実施態様としては、層状化合物が層状ケイ酸塩である、前記いずれかに記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法に関する。

【0014】本発明の第2は、本発明の第1に記載のポリエステル樹脂組成物の製造方法により得られるポリエステル樹脂組成物に関する。

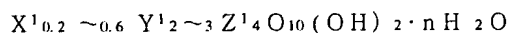
【0015】

【発明の実施の形態】本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程（A）として、層状化合物とポリエーテル化合物を混合する工程を行い得る。

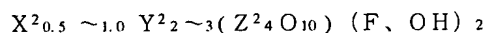
【0016】本発明で用いられる層状化合物とは、ケイ酸塩、リン酸ジルコニウム等のリン酸塩、チタン酸カリウム等のチタン酸塩、タングステン酸ナトリウム等のタングステン酸塩、ウラン酸ナトリウム等のウラン酸塩、バナジウム酸カリウム等のバナジウム酸塩、モリブデン酸マグネシウム等のモリブデン酸塩、ニオブ酸カリウム等のニオブ酸塩、黒鉛から成る群より選択される1種以上である。入手の容易性、取扱い性等の点から層状ケイ酸塩が好ましく用いられる。

【0017】上記の層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、ス멕タイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。

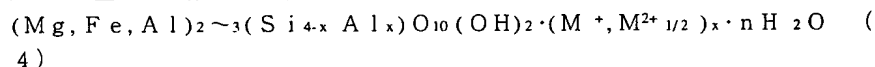
【0018】前記のス멕タイト族粘土は下記一般式



(ただし、 X^1 はK、Na、 $1/2Ca$ 、及び $1/2Mg$ から成る群より選ばれる1種以上であり、 Y^1 はMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、 Z^1 はSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、 H_2O は層間イオンと結合している水分子を表すが、 n は層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該ス멕タイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄



(ただし、 X^2 はLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、 Y^2 はMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、 Z^2 はSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナト



(ただし、 M はNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。前記パーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、凝集状態での平均粒径は約 $1000 \sim 5000000 \text{ \AA}$ である。

【0021】層状ケイ酸塩の結晶構造は、 c 軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

【0022】層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、入手の容易さ、得られるポリエステル樹脂組成物中での分散性およびポリエステル樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

【0023】本発明で用いられるポリエーテル化合物とは、主鎖がポリオキシエチレンやポリオキシエチレンーポリオキシプロピレン共重合体などのようなポリオキシアリレンである化合物を意図する。

【0024】上記のポリエーテル化合物は側鎖および/または主鎖中に、熱可塑性ポリエステル樹脂や層状化合物に悪影響を与えない限りにおいて任意の置換基を有していても良い。該置換基の例としては、炭化水素基、エ

(2) :

(2)

サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンスイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記ス멕タイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約 $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、凝集状態でのス멕タイト族粘土の平均粒径はおおよそ $1000 \text{ \AA} \sim 1000000 \text{ \AA}$ である。

【0019】また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(3) :

(3)

リウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ $10 \sim 17 \text{ \AA}$ であり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約 $1000 \sim 1000000 \text{ \AA}$ である。

【0020】上記の膨潤性雲母の中にはパーミキュライト類と似通った構造を有するものもあり、このようなパーミキュライト類相当品等も使用し得る。該パーミキュライト類相当品には3八面体型と2八面体型があり、下記一般式(4) :

ステル結合で結合している基、エポキシ基、アミノ基、カルボキシル基、末端にカルボニル基を有する基、アミド基、メルカプト基、スルホニル結合で結合している基、スルフィニル結合で結合している基、ニトロ基、ニトロソ基、ニトリル基、アルコキシシリル基やシラノール基など、Si-O結合を形成し得る含Si原子官能基、ハロゲン原子および水酸基などが挙げられる。これらの内の1種で置換されていても良く、2種以上で置換されていても良い。

【0025】上記の炭化水素基とは、直鎖または分岐鎖(すなわち側鎖を有する)の飽和または不飽和の一価または多価の脂肪族炭化水素基および芳香族炭化水素基、脂環式炭化水素基を意味し、例えば、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、シクロアルキル基等が挙げられる。本明細書において、「アルキル基」という場合は、特に指示が無い限り「アルキレン基」等の多価の炭化水素基を包含することを意図する。同様にアルケニル基、アルキニル基、フェニル基、ナフチル基、及びシクロアルキル基は、それぞれアルケニレン基、アルキニレン基、フェニレン基、ナフチレン基、及びシクロアルキレン基等を包含する。

【0026】ポリエーテル化合物中の置換基の組成比は特に制限されるものではないが、ポリエーテル化合物が水または水を含有する極性溶媒に可溶である事が望ましい。具体的には、例えば、室温の水 100 g に対する溶

解度が1 g以上であり、好ましくは2 g以上であり、よりに好ましくは5 g以上であり、更に好ましくは10 g以上であり、特に好ましくは20 g以上である。

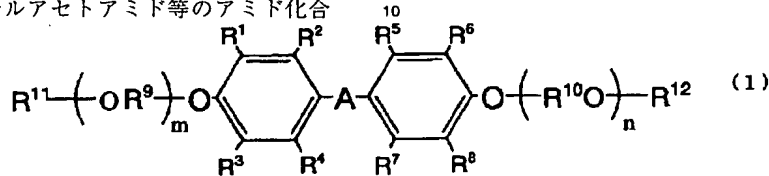
【0027】上記の極性溶媒とは、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1, 4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、N, N-ジメチルホルムアミド、N, N-ジメチルアセトアミド等のアミド化合

物、その他の溶媒としてピリジン、ジメチルスルホキシドやN-メチルピロリドン等が挙げられる。又、炭酸ジメチルや炭酸ジエチルような炭酸ジエステルも使用できる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0028】本発明で用いられるポリエーテル化合物の中では、下記一般式(1)：

【0029】

【化3】



(式中、-A-は、-O-、-S-、-SO-、-SO₂-、-CO-、炭素数1~20のアルキレン基、または炭素数6~20のアルキリデン基であり、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵、R⁶、R⁷、およびR⁸は、いずれも水素原子、フッ素原子、または炭素数1~5の1価の炭化水素基、R⁹、R¹⁰は、いずれも炭素数1~5の2価の炭化水素基であり、R¹¹、R¹²はいずれも水素原子、炭素数1~20の1価の炭化水素基であり、それらはそれぞれ同一であっても異なっても良い。mおよびnはオキシアルキレン単位の繰り返し単位数を示し、2 ≤ m + n ≤ 50である。)で表されるもの、具体的には、γ-(ポリオキシエチレン)プロピルトリメトキシシラン、ポリテトラメチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコール-ポリテトラメチレングリコールが熱安定性、層状化合物の分散性、入手の容易さの点から好ましく用いられ得る。

【0030】ポリエーテル化合物の使用量は、層状化合物と熱可塑性ポリエステル樹脂との親和性、ポリエステル樹脂組成物中での層状化合物の分散性が十分に高まるように調製し得る。必要であるならば、異種の官能基を有する複数種のポリエーテル化合物を併用し得る。従って、ポリエーテル化合物の使用量は一概に数値で限定されるものではないが、層状化合物100重量部に対する層状化合物の配合量の下限値は、0.1重量部であり、好ましくは0.2重量部であり、より好ましくは0.3重量部であり、更に好ましくは0.4重量部であり、特に好ましくは0.5重量部である。層状化合物100重量部に対する層状化合物の配合量の上限値は、200重量部であり、好ましくは180重量部であり、より好ましくは160重量部であり、更に好ましくは140重量部であり、特に好ましくは120重量部である。ポリエーテル化合物量の下限値が0.1重量部未満であると層状化合物の微分散化効果が充分で無くなり、結果として

機械的特性、耐熱性、反りへの効果が充分でない傾向がある。また、ポリエーテル化合物量の200重量部を越えると、効果が変わらないので、200重量部より多く使用する必要はない。

【0031】層状化合物とポリエーテル化合物を混合する方法は特に限定されず、層状化合物とポリエーテル化合物を直接混合する方法や、水あるいは水を含有する極性溶媒中で層状化合物とポリエーテル化合物を混合する方法が挙げられる。混合の効率の点から、後者が望ましい。混合は本発明において、ポリエーテル化合物で層状化合物を処理する方法は特に限定されず、例えば、以下に示した方法で行い得る。

【0032】まず、層状化合物と分散媒を攪拌混合する。前記分散媒とは水または水を含有する極性溶媒を意図する。具体的には既に上述しているのでここでは省略する。

【0033】層状化合物と分散媒との攪拌の方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類、超音波を用いる湿式超音波粉碎機などを挙げることができる。より効率的に混合したい場合は、攪拌の回転数を1000rpm以上、好ましくは1500rpm以上、より好ましくは2000rpm以上にするか、あるいは500(1/s)以上、好ましくは1000(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は約25000rpmであり、剪断速度の上限値は約500000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行ったり、剪断を加えてもそれ以上変わらない傾向があるため、上限値よりも大きい値で攪拌を行う必要はない。また、混合に

要する時間は1～10分以上である。次いで、ポリエーテル化合物を加えてから更に攪拌を続け、十分に混合する。その後、必要に応じて粉体化する。

【0034】層状ケイ酸塩とポリエーテル化合物を混合した後に、本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程(B)として、上記の混合物と熱可塑性ポリエステル樹脂とを熔融混練する工程を行う。

【0035】本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

【0036】前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が80%以上、さらには90%以上であることを意図し、上限は100%である。

【0037】熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサネー1, 4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるもの及び／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせ使用し得る。

【0038】前記ポリエステル樹脂の中では、機械的特性、耐熱性、コスト等の点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサネー1, 4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

【0039】熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン(5/5重量比)混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0(dl/g)のものが好ましく、より好ましくは0.3～1.8(dl/g)であり、さらに好ましくは0.3～1.5(dl/g)であり、特に好ましくは0.3～1.2(dl/g)である。対数粘度が0.3(dl/g)未満である場合、得られるポリエステル樹脂組成物の機械的特性が低く、また、2.0(dl/g)より大きい場合は熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

【0040】本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程(B)で、熱可塑性ポリエステル樹脂100重量部に対するポリエーテル化合物で処理された層状化合物の配合量の下限値は、代表的には0.1重量部であり、好ましくは0.3重量部であり、より好ましくは0.

5重量部であり、さらに好ましくは1.0重量部であり、特に好ましくは1.5重量部である。配合量の上限値は、代表的には150重量部であり、好ましくは100重量部であり、より好ましくは70重量部であり、更に好ましくは50重量部であり、特に好ましくは30重量部となるように調製される。層状化合物の配合量の下限値が0.1重量部未満であると機械的特性、反りの改善効果が不十分となる場合があり、上限値が150重量部を超えると成形体の表面外観、加工性などが損なわれる場合がある。

【0041】また、層状化合物に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には0.1重量%であり、好ましくは0.3重量%であり、より好ましくは0.5重量%であり、さらに好ましくは1.0重量%であり、特に好ましくは1.5重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、代表的には60重量%であり、好ましくは50重量%であり、より好ましくは40重量%であり、更に好ましくは30重量%であり、特に好ましくは20重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が0.1重量%未満であると機械的特性、反りの改善効果が不十分となる場合があり、上限値が60重量%を超えると成形体の表面外観、加工性などが損なわれる場合がある。

【0042】熔融混練は、種々の一般的な混練機を用いて熔融混練する方法をあげることができる。混練機の例としては、1軸押出機、2軸押出機、バンバリミキサー、ロール等、系に高い剪断力を与え得る公知の混練機を意図する。特にニーディングディスク部を有する噛み合い型2軸押出機が、層状化合物の分散性の点から好ましい。

【0043】層状化合物とポリエーテル化合物とを混合した物と熱可塑性ポリエステル樹脂は、上記の混練機に一括投入して熔融混練しても良いし、あるいは予め熔融状態にした熱可塑性ポリエステル樹脂に混合した物を添加して熔融混練してもよい。

【0044】本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程(C)として、熔融混練後にポリエステル樹脂を高分子量化する工程を行う。

【0045】工程(B)の熔融混練で得られるものの中には主として、熱可塑性ポリエステル樹脂、微分散化した層状化合物およびポリエーテル化合物を含む。微分散化した層状化合物を含むことによって表面外観に悪影響を及ぼすことなく樹脂の機械的特性や反りを改善させることができる一方、ポリエーテル化合物を含んだままであると熔融加工時の熱安定性は必ずしも充分であるとはいえず、特に熔融状態で滞留した場合には樹脂の低分子量化によって機械的特性が低下する場合があり好ましくない。それを抑制する目的から、工程(C)の高分子量化をする必要がある。

【0046】高分子量化の方法は特に限定されず、通常

10

20

30

40

50

一般に行われる熱可塑性ポリエステル樹脂の重合方法によってなし得る。その様な方法としては、例えば、工程(B)の熔融混練で得られた物を重合反応機内に投入した後、熔融状態のまま攪拌しながら系を減圧する事によって熔融重縮合反応を行う方法、あるいは、熔融混練した物を冷却ペレット化し、予備結晶化および乾燥した後、150℃～融点以下に加熱して固相重合する方法等が挙げられる。樹脂の高分子量化に必要な重合触媒は、原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、及びアルコール等の1種または2種以上を新たに添加して使用することもできる。また、その他の方法としては、工程(B)で用いられる混練機のスクリュウ構成、シリンダーの長さ、脱気設備などの混練機の構造、および混練温度や滞留時間などの混練条件などが熱可塑性ポリエステル樹脂の高分子量化に適したものである場合、混練機中で工程(C)の高分子量化を行うことができる。この方法であれば、ポリエステル樹脂組成物の製造をより効率的に行うことができるばかりでなく、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤および帯電防止剤等の各種副原料を加えることができるので、製造工程の簡略化にも繋がり好ましい。

【0047】以上、本発明のポリエステル樹脂組成物の製造方法の工程(A)(B)(C)を行う事によって得られるポリエステル樹脂組成物が、得られる成型体の表面外観や反りを損なわずに機械的特性や耐熱性が優れたものであるのは、層状化合物が樹脂中に微分散化しているためである。微分散化した層状化合物の分散状態および形態は、以下に示すうちの何れかであり得る。ポリエステル樹脂組成物中で分散している層状化合物は、使用前の層状化合物が有していたような、層が多数積層した μm サイズの凝集構造とは全く異なる。すなわち、層同士が劈開し、互いに独立して細分化する。その結果、層状化合物はポリエステル樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、使用前の層状化合物に比べて著しく増大する。この様な薄板状の層状化合物の分散状態は以下に述べる等価面積円直径

[D]、アスペクト比(層長さ/層厚の比率)、分散粒子数、最大層厚及び平均層厚で表現され得る。

【0048】まず、等価面積円直径[D]を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の層状化合物の該顕微鏡像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、ポリエステル樹脂組成物中に分散した層状化合物のうち、等価面積円直径[D]が3000Å以下である層状化合物の数の比率は20%以上であり、好ましくは35%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは65%以上である。等価面積円直径[D]が3000Å以下である比率が20%未満であるとポリエステル樹脂組成

物の機械的特性や反りへの効果が充分でなくなる傾向がある。また、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の等価面積円直径[D]の平均値は5000Å以下であり、好ましくは4500Å以下であり、さらに好ましくは4000Å以下であり、特に好ましくは3500Å以下である。等価面積円直径

[D]の平均値が5000Åより大きいとポリエステル樹脂組成物の機械的特性や反りへの効果が十分でなくなり、また得られる成型体の表面外観も損なわれる場合がある。下限値は特にないが、おおよそ100Å未満では効果はほとんど変わらなくなるので、100Å未満にする必要はない。

【0049】等価面積円直径[D]の測定は、顕微鏡などを用いて撮影した像上で、100個以上の層状化合物の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

【0050】平均アスペクト比を、樹脂中に分散した層状化合物の層長さ/層厚の比の数平均値であると定義すると、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり。更に好ましくは20～300である。層状化合物の平均アスペクト比が10未満であると、本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性などの改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

【0051】また、[N]値を、ポリエステル樹脂組成物の面積100 μm^2 における層状化合物の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物における層状化合物の[N]値は、30以上であり、好ましくは45以上であり、より好ましくは60以上である。上限値は特にないが、[N]値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。[N]値が30未満であるとポリエステル樹脂組成物の機械的特性や反りの改良効果が充分でなくなる場合がある。[N]値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、ポリエステル樹脂組成物を約50 μm ～100 μm 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した像上で、面積が100 μm^2 の任意の領域に存在する層状化合物の粒子数を、用いた層状化合物の重量比率で除すことによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域(面積は測定しておく)を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた層状化合物の重量比率で除し、面積100 μm^2 に換算した値を[N]値としてもよい。従って、[N]値はポリエステル樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

【0052】また、平均層厚を、薄板状で分散した層状化合物の層厚みの数平均値であると定義すると、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物中の層状化合物の平均層厚の上限値は500Å以下であり、好ましくは450Å以下であり、より好ましくは400Å以下である。平均層厚が500Åより大きいと、本発明のポリエステル樹脂組成物の機械的特性などの改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは50Åより大きく、より好ましくは60Å以上であり、更に好ましくは70Å以上

【0053】また、最大層厚を、本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物中に薄板状に分散した層状化合物の層厚みの最大値であると定義すると、層状化合物の最大層厚の上限値は、2000Å以下であり、好ましくは1800Å以下であり、より好ましくは1500Å以下である。最大層厚が2000Åより大きいと、ポリエステル樹脂組成物の機械的特性、表面外観のバランスが損なわれる場合がある。層状化合物の最大層厚の下限値は特に限定されないが、好ましくは100Åより大きく、より好ましくは150Å以上であり、更に好ましくは200Å以上である。

【0054】層厚および層長さは、ポリエステル樹脂組成物を加熱熔融した後、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および熔融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

【0055】すなわち、いま仮に、X-Y面上に上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片をX-Z面あるいはY-Z面と平行な面で約50μm～100μm厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上の層状化合物を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

【0056】本発明の製造方法で得られるポリエステル樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、α-オレフィンの単独重合体、2種以上のα-オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等の

エポキシ化合物で変性されていても良い。

【0057】また、機械的特性、成形性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルホン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせ使用し得る。

【0058】更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。本発明で得られるポリエステル樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

【0059】

【実施例】以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

【0060】実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断らない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

・熱可塑性ポリエステル樹脂：ポリエチレンテレフタレート樹脂（鐘紡（株）のベルベットEFG85A、対数粘度（ η_{inh} ）＝0.85（dl/g）、以降PETと称す）を用いた。

・層状化合物：モンモリロナイト（クニミネ工業（株）のクニピアF、以降クニピアFと称す）および膨潤性雲母（コープケミカル（株）のソマシフME100、以降ME100と称す）を用いた。

・ポリエーテル化合物：主鎖にビスフェノールA単位を含有するポリエチレングリコール（東邦化学（株）のビスオール18EN）、ポリエチレングリコール（三洋化成（株）のPEG1000）を用いた。

・ガラス繊維：日本電気硝子（株）のT-195H（以降GFと称す）を用いた。

（分散状態の測定）厚み50～100μmの超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧80kVで倍率4万～100万倍で層状化合物の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数（[N]値）、等価面積円直径[D]を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

【0061】等価面積円直径[D]はインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。[N]値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する層状化合物の粒子数を求める。これとは別に、層状化合物に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積 $100\mu\text{m}^2$ に換算した値を[N]値とした。平均層厚は個々の層状化合物の層厚の数平均値、最大層厚は個々の層状化合物の層厚の中で最大の値とした。分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適当である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で[N]値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLIN KAM製のホットステージTHM600を用いて250～270℃で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径/短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。平均アスペクト比は個々の層状化合物の層長と層厚の比の数平均値とした。

（曲げ特性）ポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、5時間）した。型締圧80tの射出成形機を用い、樹脂温度250～270℃で、寸法約 $10\times 100\times 6\text{mm}$ の試験片を射出成形した。ASTM D-790に従い、得られた試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を測定した。

（溶融熱安定性）射出成形機のシリンダー内で250～270℃で15分間滞留した後に、上記と同条件で試験片を得、曲げ強度を測定した。

（反り）ポリエステル樹脂組成物を乾燥（140℃、5

時間）した後、金型温度120℃、樹脂温度250～280℃の条件で、寸法約 $120\times 120\times 1\text{mm}$ の平板状試験片を射出成形した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の4隅の内の1カ所を押さえ、残り3隅の内、平面からの距離が最も大きい値を隙間ゲージあるいはノギス等を用いて測定した。4隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。

（表面光沢）反りと同条件で成形した平板状試験片の表面光沢を測定した。ERICHSEN社のミニグロスマスターを用い、反射角60°で測定した。標準板50%に対する相対値とした。

（灰分率）JIS K 7052に準じ、層状化合物に由来するポリエステル樹脂組成物の灰分率を測定した。

（製造例）反応機にジメチルフタレート（DMT）100重量部に対し、76重量部のプロピレングリコール、0.003重量部のヒンダードフェノール系安定剤（旭電化（株）アデカスタブAO60、以降AO60と称す）および0.00025重量部のTi(OBu)₄を投入し、反応温度約150～200℃で攪拌してDMTとプロピレングリコールをエステル交換させた。その後、0.00025重量部のSb₂O₃を添加し、反応温度270～280℃、減圧下（0.8～5.0torr（0.107～0.665MPa））で溶融重縮合を行い、ポリプロピレンテレフタレート（PPT）樹脂を得た。

（実施例1～7）

工程（A）

表1に示す重量比でイオン交換水、層状化合物およびポリエーテル化合物を約15～30分間混合した。その後、粉体化した（粘土A-1～A-7）。

【0062】

【表1】

	粘土A-1	粘土A-2	粘土A-3	粘土A-4	粘土A-5	粘土A-6	粘土A-7
イオン交換水	100						
ME100	8	8	8	8	8		
クニピアF						5	5
ビスオール18EN	12	4	2.5	0.5		2.5	
PEG1000					4		4

数字の単位は重量部

工程（B）

表2に示す重量比のPET、工程（A）で得た層状化合物（粘土A-1～A-7）およびAO60を二軸押出機（日本製鋼（株）製、TEX44）を用いて、設定温度

240℃～270℃で溶融混練した。

【0063】

【表2】

		実施例						
		1	2	3	4	5	6	7
PET	重量部	100						
粘土A-1		55						
粘土A-2			33					
粘土A-3				29				
粘土A-4					23			
粘土A-5						33		
粘土A-6							33	
粘土A-7								40
工程(C)高分子量化的実施有無		有	有	有	有	有	有	有
灰分率	wt%	17.3	17.5	17.7	17.9	17.6	16.9	16.8
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	94	82	74	30	69	79	65
[D] の平均値	Å	920	1260	1850	4100	2290	1310	2460
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ ²	145	116	87	39	78	105	79
平均アスペクト比	—	138	104	92	27	81	98	75
平均層厚	Å	85	110	120	430	195	125	220
最大層厚	Å	350	430	590	1760	730	580	890
曲げ弾性率	MPa	6760	7550	7910	7180	7240	7310	6680
曲げ強度	MPa	120	125	131	119	110	116	105
曲げ強度(滞留後)	MPa	114	119	124	115	104	102	90
反り	mm	2.1	2.2	2.2	3.1	3.2	3.6	3.7
光沢度	%	87	87	86	81	84	85	82

20

工程 (C)

混練したものを熔融状態で逐次的に連続重合機に移送して連続重合を行う事によりポリエステル樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表2に示す。

【0064】重合温度は280℃、重合機内の減圧度は0.5～5.0 torr (0.067～0.665 MPa)、重合機モーターの搅拌は30 rpm、重合時間は

50～70分で実施した。

(比較例1～3)表3に示す重量比のPET、ME100、クニピアFおよびAO60を実施例1と同様に熔融混練した。混練後に高分子量化は実施しなかった。評価結果を表3に示す。

【0065】

【表3】

		比較例						
		1	2	3	4	5	6	7
PET	重量部	100						
粘土A-2					33			
粘土A-5						33		
粘土A-6							33	
ME100			22					
クニピアF				22				
GF								22
工程(C)高分子量化的実施有無		無	無	無	無	無	無	無
灰分率	wt%	0.0	17.9	17.0	17.5	17.6	16.9	17.9
[D] ≤ 3000 Å の比率	%		0	0	82	69	79	測定せず
[D] の平均値	Å		24200	25800	1260	2290	1310	''
分散粒子数[N]	個/wt%・100 μ ²		5	3	118	78	105	''
平均アスペクト比	—		1.5(*1)	1.5(*1)	104	81	98	''
平均層厚	Å		約3万(*2)	約3万(*2)	110	195	125	''
最大層厚	Å		約90万(*3)	約90万(*3)	430	730	580	''
曲げ弾性率	MPa	3100	4250	4100	7200	6870	6890	7040
曲げ強度	MPa	130	135	113	125	110	116	135
曲げ強度(15分滞留後)	MPa	125	128	98	成形不可(*4)	成形不可(*4)	成形不可(*4)	129
反り	mm	測定不可(*5)	測定不可(*5)	測定不可(*5)	2.2	3.2	3.6	25.3
光沢度	%	測定不可(*5)	測定不可(*5)	測定不可(*5)	87	84	85	41

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*4): 滞留後の粘度が著しく低下したため成形不可であった。

(*5): 成形品が著しく変形したために測定不可であった。

表3より工程(A)を有しない層状化合物では曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。

(比較例4～6)工程(C)を有しない以外は実施例2、5、6と同じ方法で得たものを評価した。結果を表3に示す。

【0066】表3より工程(C)を有しないと、熔融滞留すると成形ができないほどに粘度が低下するかまたは曲げ強度が大きく低下し、熱安定性が著しく低かった。

(比較例7)表3に示す重量比のPET、GFおよびAO60を実施例1と同様に熔融混練した。混練後に高分子量化は実施しなかった。評価結果を表3に示す。

【0067】表3よりGFでは熱安定性は損なわれなかったが、反りや光沢度が損なわれた。以上、比較例7ではバランスに優れるものは得られなかった。

(実施例8)

工程(A)

実施例2と同様に行った。

工程(B)

表4に示す重量比のPBT樹脂、工程(A)で得た層状化合物(粘土A-2)およびAO60を二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて、設定温度240℃～250℃で熔融混練した。

工程(C)

混練したものを熔融状態で逐次的に連続重合機に移送して連続重合を行う事によりポリエステル樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表4に示す。

【0068】重合温度は270℃、重合機内の減圧度は0.5～5.0torr(0.067～0.665MPa)、重合機モーターの攪拌は30rpm、重合時間は約70分で実施した。

【0069】

【表4】

		実施例	比較例	
		8	8	9
PBT	重量部	100	100	
粘土A-2		33		33
ME100			22	
工程(C)高分子量化の実施有無		有	無	無
灰分率	wt%	17.5	17.9	17.5
[D] ≤ 3000 Å の比率	%	77	0	77
[D] の平均値	Å	1380	25300	1380
分散粒子数[N]	個 / wt%・100 μ ²	105	4	105
平均アスペクト比	—	124	1.5(*1)	124
平均層厚	Å	135	約3万(*2)	135
最大層厚	Å	520	約90万(*3)	520
曲げ弾性率	MPa	6330	3150	6330
曲げ強度	MPa	124	116	124
曲げ強度(15分滞留後)	MPa	118	110	成形不可(*4)
反り	mm	2.0	11.5	2.0
光沢度	%	87	68	87

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

(比較例8)表4に示す重量比のPBT、ME100およびAO60を実施例8と同様に熔融混練した。混練後に高分子量化は実施しなかった。評価結果を表4に示す。

【0070】表4より工程(A)を有しない層状化合物では曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。

(比較例9)工程(C)を有しない以外は実施例8と同じ方法で得たものを評価した。結果を表4に示す。工程(A)を有するが、工程(C)を有しない系では、熔融滞留すると成形ができないほどに粘度が低下し、熱安定性が著しく低かった。比較例8、9ではバランスに優れるものは得られなかった。

(実施例9)

工程(A)

実施例2と同様に行った。

工程(B)

表5に示す重量比の製造例で得たPPT樹脂、工程(A)で得た層状化合物(粘土A-2)およびAO60を二軸押出機(日本製鋼(株)製、TEX44)を用いて、設定温度250℃～260℃で熔融混練した。

工程(C)

混練したものを熔融状態で逐次的に連続重合機に移送して連続重合を行う事によりポリエステル樹脂組成物を製造し、評価した。結果を表5に示す。

【0071】重合温度は280℃、重合機内の減圧度は0.5～5.0torr(0.067～0.665MPa)、重合機モーターの攪拌は30rpm、重合時間は約70分で実施した。

【0072】

【表5】

		実施例	比較例	
		9	10	11
PPT	重量部	100	100	
粘土A-2		15		
ME100			10	
工程(C)高分子量化の実施有無		有	無	無
灰分率	wt%	17.5	17.9	17.5
[D] ≤ 3000Å の比率	%	79	0	79
[D] の平均値	Å	1320	25200	1320
分散粒子数[N]	個/wt%・100μ ²	110	4	110
平均アスペクト比	—	117	1.5(*1)	117
平均層厚	Å	122	約3万(*2)	122
最大層厚	Å	480	約90万(*3)	480
曲げ弾性率	MPa	6840	3650	6840
曲げ強度	MPa	125	124	125
曲げ強度(15分滞留後)	MPa	118	119	成形不可(*4)
反り	mm	2.2	測定不可(*5)	2.2
光沢度	%	87	測定不可(*5)	87

(*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径/短径比とした。

(*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の数平均値とした。

(*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

(*4): 滞留後の粘度が著しく低下したので成形不可であった。

(*5): 成形品が著しく変形したために測定不可であった。

(比較例10) 表5に示す重量比の製造例で得たPPT樹脂、ME100およびAO60を実施例9と同様に熔融混練した。混練後に高分子量化は実施しなかった。評価結果を表5に示す。工程(A)を有しない層状化合物では曲げ特性は改善されずまた良好な平板状試験片は得られなかった。

(比較例11) 工程(A)と工程(C)を有しない(表5を確認してください。)以外は実施例9と同じ方法で

【0073】表5により工程(A)と工程(C)を有しない系では、熔融滞留すると成形ができないほどに粘度が低下し、熱安定性が著しく低かった。比較例10、11ではバランスに優れるものは得られなかった。

【0074】

【発明の効果】本発明の製造方法により、低反りでかつ機械的特性が高まり、熔融状態での熱安定性がよく、物性のバランスに優れるポリエステル樹脂組成物が提供できる。